

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 6

C02F 1 /62

(11) 등록번호

특0183360

(24) 등록일자

1998년 12월 15일

(21) 출원번호

특1997-003042

(65) 공개번호

특1998-067148

(22) 출원일자

1997년 01월 31일

(43) 공개일자

1998년 10월 15일

(73) 특허권자

한국과학기술연구원 박원춘

(72) 발명자

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1

김병홍

서울특별시 동대문구 이문동 264-440 삼익주택 30호

신평균

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원아파트 9951호

장인섭

(74) 대리인

서울특별시 송파구 장실2동 주공아파트 204-106

장수길, 주성민

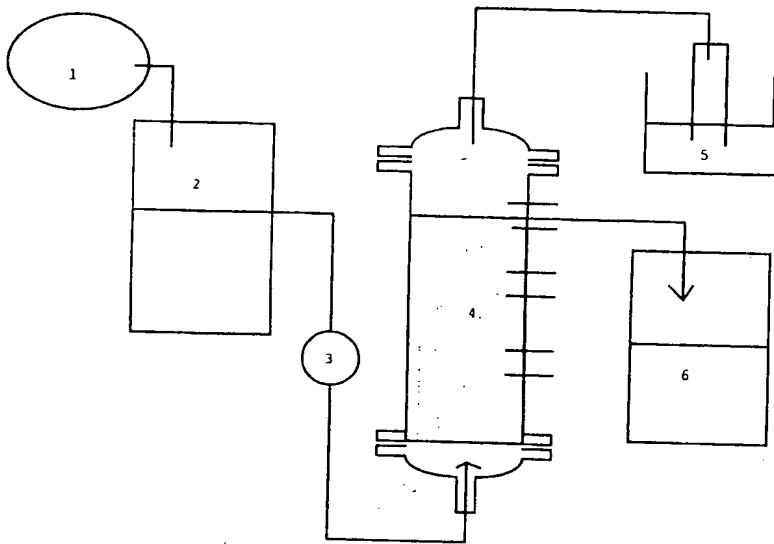
심사관 : 임창수

(54) 황산염 환원 세균에 의한 중금속 폐수의 중금속 제거방법

요약

저렴한 비용으로 단시간 내에 중금속 폐수 중의 중금속을 제거하는 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 종래의 황산염 환원 세균에 의한 중금속 제거 방법에 있어서, 종래의 황산염 환원 세균의 생장에 필요한 유기물원으로 사용하던 버섯 배양토를 표고 버섯 재배용 참나무류 원목, 그 재배 후 남은 폐목, 또는 종이 재생 공정에서 부산물로 생산되는 제지 슬러지로 대체하고, 또한 황산염 환원 세균의 농도를 증가시킬 수 있도록 혐기성 소화조 오니 및(또는) 혐기적으로 농화된 미생물원을 상기 유기물원과 함께 사용하는 것을 특징으로 한다.

대표도



명세서

#### 도면의 간단한 설명

제1도는 황산염 환원 세균을 배양하여 중금속 폐수 중의 중금속을 제거하기 위해 사용한 장치의 개략 구성도.

제2도는 버섯 배양토를 충전한 반응조에 혐기성 소화조 오니를 첨가한 경우의 시간에 따른 중금속 제거율을 나타낸 그래프.

제3도는 버섯 배양토를 충전한 반응조에 혐기성 소화조 오니를 첨가하지 않은 경우의 시간에 따른 중금속 제거율을 나타낸 그래프.

제4도는 버섯 배양토를 충전한 반응조에 혐기성 소화조 오니를 첨가한 경우의 시간에 따른 중금속 제거율을 각각의 중금속에 대하여 나타낸 그래프.

제5도는 표고 버섯 재배에 사용되는 참나무 원목을 파쇄한 것을 충전한 반응조에 혐기성 소화조 오니를 첨가한 경우의 시간에 따른 중금속 제거율을 각각의 중금속에 대하여 나타낸 그래프.

제6도는 표고 버섯 재배 후 남은 폐목을 충전한 반응조에 혐기성 소화조 오니를 첨가한 경우의 시간에 따른 중금속 제거율을 각각의 중금속에 대하여 나타낸 그래프.

제7도는 종이 재생 공정에서 발생하는 슬러지를 충전한 반응조에 혐기성 소화조 오니를 첨가한 경우의 시간에 따른 중금속 제거율을 각각의 중금속에 대하여 나타낸 그래프.

\*도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 질소 풍선

2 : 중금속 폐수 저장 용기

3 : 유량 조절 펌프

4 : 반응조

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 저렴한 비용으로 단시간 내에 중금속이 다량 함유되어 있는 폐수, 예를 들어 광산 산성 폐수 중의 중금속을 황산염 환원 세균을 이용하여 제거하는 방법에 관한 것이다.

산업의 근대화와 더불어 진행된 광산의 개발은 60년대 이후 80년대까지 기간 산업의 일환으로 활발히 진행되었으나, 80년대 중반부터는 에너지 소비 형태가 환경 보호차원의 에너지로 전환되면서 광산 산업은 사양길로 접어들었다. 고에너지, 고부가 가치를 얻을 수 없고 임금 상승에 따른 경제성을 갖추지 못한 상황에서 많은 광산들이 폐광되기 시작하였으며, 실제 1989년부터 실행된 석탄 산업 합리화 사업의 일환으로 약 250개 이상의 광산이 폐광되었다(참조 : 석탄 산업 합리화 사업단, 1995, Research for the restoration of natural environment at closed coal mine drainage water, waste rock).

폐광된 광산에는 채광되지 않은 중금속이 황화염의 형태로 포함되어 있는데 황화염이 공기 중에 노출되면 이를 에너지원으로 하여 성장하는 자력 영양 세균인 싸이오바실러스(Thiobacillus)속 등의 세균에 의해 황화염이 황산으로 산화되면서 중금속이 쉽게 용출된다(참조 : Robinson 등, 1995, Coal International (Redhill, England) 243, 151-156.). 그러므로, 광산 산성 폐수는 수소 이온 농도가 높고 많은 양의 중금속을 함유하고 있다(참조 : Thomson 등, 1995, Water Environment Research 67, 527-529).

일례로, 제1철 이온은 싸이오바실러스 퍼옥시단스(Thiobacillus peroxidans)에 의해 제2철 이온으로 산화되면서 주황색 침전을 형성한다. 더구나, 아직까지 채광을 하고 있는 광산마저도 광산 산성 폐수의 유출을 막을 수 있는 시설을 유지하는 곳이 전무한 상태이기 때문에 문제는 더욱 심각하다.

위와 같은 광산 산성 폐수로부터 야기될 수 있는 문제는 주변 생태계에 직접 미치는 1차 효과 뿐 아니라 주변 생태계에서 전체 생태계로 미치는 2차 효과가 더욱 심각하며, 중금속이 인체 및 환경에 미치는 피해 효과는 언급할 여지가 없이 심각하다(참조 : 환경부, 1996, 중금속 함유 폐수 폐알카리의 물리화학 및 생물학적 처리 공정 개발, 3-6).

그러므로, 광산 산성 폐수로부터 중금속을 제거하여 본래의 생태계로 환원시키고자 하는 연구가 많이 진행되고 있으며, 그 중 황산염 환원 세균을 이용한 방법(참조 : Dvorak 등, 1992, Biotechnology and Bioengineering 40, 609-616, Singh 등, 1992, Pollution Engineering 24, 66-67)은 다른 물리화학적 방법(참조 : Webb 등, 1994, Journal of Hydrology 161, 327-346)보다 자연친화적이고 경제성을 갖추고 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.

혐기적 조건에서 황산염 환원 세균은 황산염을 전자 수용체로 하여 젖산과 같은 유기물(기질, 전자 공여체)을 산화하여 얻은 에너지로 자란다. 유기물이 산화되는 과정에서 황화수소와 중탄산염이 발생된다(참조 : 김병홍, 1995, 미생물 생리학, 292-302). 이 때 발생하는 황화수소는 폐수 중의 중금속과 결합하여 물에 불용성의 침전물을 형성하는데, 이 과정에서 중금속을 폐수로부터 제거할 수 있다. 황화수소 중의 술파이드와 결합할 수 있는 금속으로는 카드뮴, 철, 납, 니켈, 아연을 포함하여 대부분의 중금속이다.

현재 국내외적으로 여러 연구 기관에서 반응조(참조 : Lyew 등, 1994, Process Safety and Environmental Protection 72, 42-47; Wakao 등, 1979, Journal of Fermentation and Technology 57, 445-452) 및 소택지 규모 (Eger, 1994, Water

Science and Technology 29, 249-256; Hong 등, 1996, 생물화공 10, 35-47)의 연구가 진행되고 있는 실정이지만, 물리화학적 연구와 더불어 미생물학적인 연구가 동시에 진행되고 있지는 않다.

현재, 황산염 환원 세균을 반응조에서 배양하여 폐수 중의 중금속을 제거하는 방법에서는 버섯 배양토를 황산염 환원 세균의 생장을 위한 유기물 기질로 사용하고 있다. 그러나, 폐수 처리에 사용하는 미생물의 기질은 경제성이 문제가 되며, 따라서, 현재 이용되고 있는 버섯 배양토를 대신할 수 있는 보다 저렴한 대체 유기물의 제공이 요구되고 있으며, 이와 더불어 폐수 처리 시간을 단축시켜 공정을 효율적으로 수행할 수 있는 방안도 요구되고 있다.

#### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 보다 저렴한 비용으로 단시간 내에 폐수 중의 중금속을 제거할 수 있는 황산염 환원 세균을 이용한 중금속 제거 방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 본 발명의 목적은 버섯 배양토의 주성분인 톱밥, 쌀겨 등을 구성하는 셀로로오즈, 헤미셀룰로오즈, 리그닌 등으로 구성되며 값이 싸고 자연계에 풍부하게 존재하는 물질을 황산염 환원 세균의 생장을 위한 유기물 기질로 선택하고, 황산염 환원 세균의 농도를 증가시켜 활성화 도달 시간을 단축시킴으로써 달성된다.

본 발명은 표고 버섯 재배용 참나무류 원목, 그 재배 후 남은 참나무류 폐목 및 종이 생산·재생 공정에서 부산물로서 생성되는 제지 슬러지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기물 기질 및 혐기성 소화조 오니가 존재하는 반응조에 중금속 폐수를 첨가하여 황산염 환원 세균을 배양하는 것으로 이루어지는 산성 폐수 중의 중금속 제거 방법을 제공한다.

본 발명의 방법에서 황산염 환원 세균의 유기물원으로서 사용하는 표고 버섯 재배에 사용되는 참나무류 원목, 재배 후 남은 참나무류 폐목, 또는 종이 생산·재생 공정에서 부산물로서 생성되는 슬러지는, 종래의 방법에서 사용하는 버섯 배양토에 비해 훨씬 저렴하면서도 적어도 동등한 중금속 제거 효과를 제공한다. 그 중에서도, 종이 생산·재생 공정에서 부산물로서 생성되는 슬러지를 사용하는 것이 바람직하다.

광산 산성 폐수와 같이 황산염의 농도가 높은 환경에서는 최종적으로는 황산염 환원 세균이 다른 세균보다 우세할 것이라는 것을 예측할 수 있지만, 중금속 제거 효율의 측면에서 황산염 환원 세균이 단시간 내에 우점종이 될 수 있는 환경을 조성하는 것이 유리하다.

황산염 환원 세균이 단시간 내에 우점종이 될 수 있는 환경은 혐기성 소화조 오니 또는 혐기적으로 농화된 미생물원을 사용함으로써 형성될 수 있다. 혐기성 소화조 오니 및 혐기적으로 농화된 미생물원을 함께 사용할 수도 있다.

혐기성 소화조는 혐기성 생태계가 유지되는 조건에서 다양한 혐기성 세균에 의해 유기물이 분해되어 하수의 생물학적 산소 요구량을 감소시키는 공정으로, 황산염 환원 세균이 많이 분포되어 있으며 분해에 중요한 역할을 하고 있음이 많이 보고되어 있다(참조 : Faugue 등, 1995, Sulfate-Reducing Bacteria, 217-242).

그러므로, 혐기성 소화조 오니를 공급한다는 것은 높은 농도의 황산염 환원 세균을 공급함과 동시에 반응기내 세균이 쉽게 이용할 수 있는 유기물을 공급하여 균체 농도를 증가시킬 수 있는 부대 효과가 있다.

본 발명의 일 실시 태양에 따르면, 강한 산성이나 중성에서 최적 생장 조건을 갖고 있는 황산염 환원 세균의 생장을 위해, 처리될 폐수의 pH를 중성으로 만든 후에 처리할 수도 있다. 또한, 폐수에 함유된 중금속의 침전을 방지하기 위해 중금속을 착화한 후, 예를 들면, 착화제로서 니트릴로트리아세트산을 사용하여 착화한 후 처리할 수도 있다.

본 발명의 방법은 산소와의 접촉을 최대한 배제하기 위하여 불활성 분위기(예 : 질소) 하에서 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 황산염 환원 세균의 배양은 황산염 환원이 충분히 이루어지도록 하기 위해 먼저 회분 배양을 행한 후에 연속 배양을 행하는 것이 바람직하다.

본 발명의 중금속 폐수 처리 방법은 도1에서 도시된 장치를 이용하여 수행할 수 있다. 도1에 따르면, 폐수 저장 용기(2)의 폐수가 유량 조절 펌프(3)를 통해 유기물 기질 및 혐기성 소화조 오니를 함유한 반응조(4)의 하부로 공급된다. 반응조(4) 내에서 황산염 환원 세균을 충분한 시간 동안 배양시켜 황산염 환원이 충분히 일어나게 한다. 황산염 환원이 충분히 일어난 처리 폐수는 회수 용기(6)로 회수된다. 이 때, 폐수의 공급이 지속됨에 따라 폐수 저장 용기(2)에서 감압이 일어나는 것을 방지하기 위하여 질소 풍선(1)을 폐수 저장 용기(2)에 연결시킨다. 또한, 반응조 상부에는 폐수 처리 과정에서 발생할 수 있는 가스 발생을 대비하기 위해 가스 포집기(5)를 연결시킨다.

도1에는 1개의 반응조를 갖는 폐수 처리 장치가 도시되었지만, 유기물의 종류 및 혐기성 소화조 오니의 첨가 유무에 따라 여러 개의 반응조를 갖는 장치로 개조해서 동시에 운전할 수도 있다. 이와 같이 동시 운전하는 경우에는, 멀티채널 유량 조절 펌프를 장착시킴으로써, 각 반응조에 동량의 폐수를 동시에 공급할 수 있다.

#### [실시예 1]

천연 광산 폐수 중의 농도와 유사하게 인공 합성 광산 폐수( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0.20g/L,  $CaCl_2$  0.10g/L,  $(NH_4)_2SO_4$  1.00g/L,  $K_2HPO_4$  0.75g/L,  $Na_2SO_4$  1.48g/L, 니트로아세트산 2.50g/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  2.49g/L,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  0.44g/L,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  0.20g/L,  $MnSO_4 \cdot (4-5)H_2O$  0.21g/L)를 제조하였다. 제조된 폐수의 pH는 중성이며, 중금속의 농도는 철 500ppm, 아연 100ppm, 구리 50ppm, 망간 50ppm이며, 황산염의 농도는 약 2000ppm이다.

질소 분위기 하에서 건조 중량 35g의 버섯 배양토를 충전한 반응조에, 37℃에서 혐기적 조건 하에서 2일 동안 미리 배양한 혐기성 소화조 오니 80ml를 첨가하고, 이어서 위에서 제조한 인공 폐수를 반응조 상부까지 채웠다. 2주 동안 회분 배양으로 정치하고, 그 후 13주 동안 연속 배양을 행하였다. 폐수의 처리 속도는 수리학적 체류 시간을 유기물과 산성 폐수의 부피를 포함한 총 반응조의 부피를 기준으로 20일로 운전하였으며 상온에서 실시하였다.

이와 별도로, 질소 분위기 하에서 건조 중량 35g의 버섯 배양토를 충전한 반응조에 증류수 80ml를 첨가하고, 위에서 제조한 인공 폐수를 반응조 상부까지 채웠다. 2주 동안 회분 배양으로 정치하고, 그 후 13주 동안 연속 배양을 행하였다. 폐수의 처리 속도는 수리학적 체류 시간을 유기물과 폐수의 부피를 포함한 총 반응조의 부피를 기준으로 20일로 운전하였으며 상온에서 실시하였다.

위와 같이 황산염 환원 세균을 배양함으로써 처리된 폐수에 대해 중금속 농도, 황산염 농도, 황산염 환원 세균의 농도를 측정하였다.

중금속 농도는 원자 흡광 광도계(Hitachi Z-8200)를 이용하여 분석하였으며, 이 때, 전처리 방법은 표준 방법에 의거하였다(참조 : Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 1992).

배양조내 황산염 환원 세균의 농도는 혐기성 세균 배양용 시험관과 최대 확산 계수법(most probable number(MPN) test)을 이용하였다. 황산염 환원 세균 중 완전 산화균과 불완전 산화균을 분리 측정하기 위해 포스트게이트 씨(Postgate C,  $KH_2PO_4$  0.5g/L,  $NH_4Cl$  1.0g/L,  $CaCl_2$  0.10g/L, 락트산나트륨(50%) 7ml, 효모 추출물 1g/L, 0.2% 레사주린(Resazurin) 용액 1ml) 배지를 기본 배지로 하여 완전 산화균은 아세트산염을 50 밀리몰 첨가하였으며, 용기 내의 공간에 이산화탄소를 20% 충전하여 측정하였다. 이 때 이산화탄소에 의한 수소 이온 농도의 증가를 막기 위해 중탄산염을 2/L이 되도록 첨가하였다. 불완전 산화 세균을 포함한 총 황산염 환원 세균의 수는 동일 배지에 젖산염을 50 밀리몰 첨가하였으며, 이산화탄소는 배제하여 측정하였다. 각각은 3배수로 실험을 하여 오차를 최소화하였다.

측정 결과, 오니를 접종한 것은 배양 수일만에 황산염 환원에 따른 중금속이 슬파이드와 결합하여 생기는 검은색 침전을 볼 수 있었지만, 무점중균에서는 같은 현상이 관찰되기까지 약 10주 이상이 소요되었다. 이와 같은 결과는 처리수의 중금속 농도를 측정한 결과와 배양기내 황산염 환원 세균의 농도를 측정한 결과에서도 일치하였다.

표 1에 황산염 환원 세균의 배양 시간에 따른 처리 폐수의 중금속 농도를 나타냈으며, 황산염 환원 세균의 배양 시간에 따른 처리 폐수의 중금속 제거율을 혐기성 소화조 오니를 첨가한 경우에 대해서는 도2에, 혐기성 소화조 오니를 첨가하지 않은 경우에 대해서는 도3에 나타내었다.

오니 첨가군은 이미 2주의 회분 배양 후 연속 배양으로 전환된 초기에서 이미 완전 산화 세균을 포함한 총 황산염 환원 세균 농도가 108개/ml 이상으로 관찰되었고, 무첨가군은 105개/ml 이하로 관찰되었다.

[표 1]

혐기성 소화조 오니의 첨가가 미치는 중금속 제거 효과

	연속배양시간(주)	철(ppm)	아연(ppm)	망간(ppm)	구리(ppm)
광산산성폐수		500	100	50	50
오니 첨가군	1	500	100	50	50
	8	160	10	25	<0.1
	13	47.6	<0.1	50	<0.1
오니 무첨가군	1	500	100	50	50
	8	478	100	45	5
	13	378	<0.1	50	<0.1

#### [실시에 2]

질소 분위기 하에서 건조 중량 35g의 버섯 배양토를 충전한 반응조에, 37℃에서 혐기적 조건 하에서 2일 동안 미리 배양한 혐기성 소화조 오니 80ml를 첨가하고, 이어서 실시예 1에서 제조한 인공 폐수를 반응조 상부까지 채웠다. 2주 동안 회분 배양으로 정치하고, 그 후 20주 동안 연속 배양을 행하였다. 폐수의 처리 속도는 수리학적 체류 시간을 유기물과 산성 폐수의 부피를 포함한 총 반응조의 부피를 기준으로 20일로 운전하였으며 상온에서 실시하였다.

처리 폐수 중의 중금속 농도를 실시예 1에 기재한 바와 같이 측정하였다. 배양 종결 후의 폐수의 중금속 및 황산염 제거율을 하기 표 2에 나타내었으며, 황산염 환원 세균의 배양 시간에 따른 폐수의 중금속 제거율을 도4에 각각의 중금속에 대해서 나타내었다.

황산염의 농도는 염화바륨을 첨가하여 생기는 침전을 이용하여 흡광 광도계로 660nm에서 분석하였다. 분석시 농도를 알고 있는 표준 용액을 제조하여 시료내의 황산염 농도를 표준 곡선과 비교 측정하였다.

#### [실시에 3]

황산염 환원 세균의 성장을 위한 유기물원으로서 표고 버섯 재배에 사용되는 물참나무 원목(건조 중량 25g)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

배양 종결 후의 폐수의 중금속 및 황산염 제거율을 하기 표 2에 나타내었으며, 황산염 환원 세균의 배양 시간에 따른 폐수의 중금속 제거율을 도5에 각각의 중금속에 대해서 나타내었다.

#### [실시에 4]

황산염 환원 세균의 생장을 위한 유기물원으로 표고 버섯 재배 후 남은 물참나무 폐목(건조 중량 28g)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

배양 종결 후의 폐수의 중금속 및 황산염 제거율을 하기 표 2에 나타내었으며, 황산염 환원 세균의 배양 시간에 따른 폐수의 중금속 제거율을 도6에 각각의 중금속에 대해서 나타내었다.

#### [실시에 5]

황산염 환원 세균의 생장을 위한 유기물원으로 종이 재생 공정 중 고지를 생산하고 남은 슬러지(건조 중량 50g)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

배양 종결 후의 폐수의 중금속 및 황산염 제거율을 하기 표 2에 나타내었으며, 황산염 환원 세균의 배양 시간에 따른 폐수의 중금속 제거율을 도7에 각각의 중금속에 대해서 나타내었다.

[표 2]

각종 유기물원에 따른 중금속 및 황산염 제거 효과

유기물원	제거율(%)				
	철	아연	망간	구리	황산염
버섯배양토	69.7	85.2	10.5	96.0	59.0
참나무원목	52.0	81.7	10.1	93.5	48.4
참나무폐목	68.9	75.7	7.9	96.0	51.4
제지슬러지	84.2	87.7	16.1	97.0	71.1

#### 발명의 효과

본 발명에 따라 황산염 환원 세균의 생장을 위한 유기물 기질로서 참나무류 원목, 그 재배 후 남은 폐목 또는 종이 재생 생산 공정에서 발생하는 슬러지를 사용하고, 또한 혐기성 소화조 오니를 함께 사용함으로써 단시간내에 저렴한 비용으로 산성 폐수 중의 중금속을 제거할 수 있다.

청구항 1. 중금속 폐수를 함유하는 반응조에 표고 버섯 재배용 참나무류 원목, 그 재배 후 남은 참나무류 폐목, 및 종이 생산·재생 공정에서 부산물로서 생성되는 슬러지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기물 기질을 첨가하고 황산염 환원 세균이 단시간 내에 우점종이 될 수 있는 환경하에서 황산염 환원 세균을 배양하는 것으로 이루어지는 폐수 중의 중금속 제거 방법.

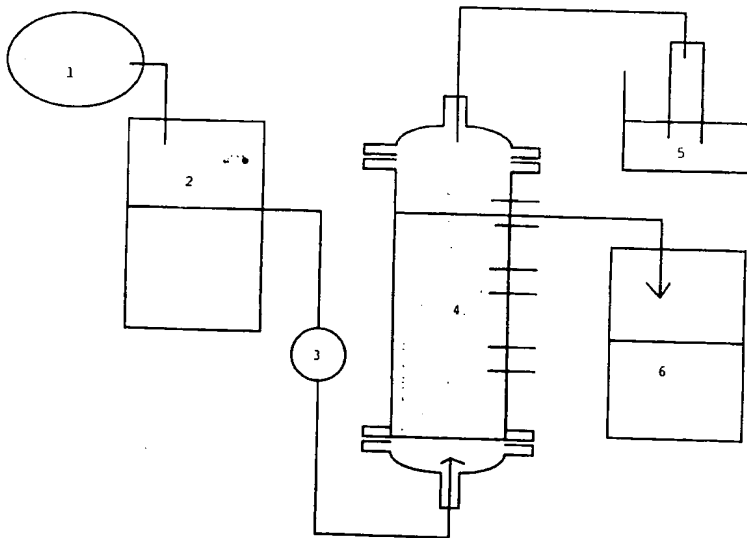
청구항 2. 제1항에 있어서, 황산염 환원 세균이 단시간 내에 우점종이 될 수 있는 환경은 혐기성 소화조 오니 및 혐기적으로 농화된 미생물원을 함께 첨가함으로써 조성되는 것인 방법.

청구항 3. 제1항에 있어서, 황산염 환원 세균이 단시간 내에 우점종이 될 수 있는 환경은 혐기성 소화조 오니를 첨가함으로써 조성되는 것인 방법.

청구항 4. 제1항에 있어서, 황산염 환원 세균이 단시간 내에 우점종이 될 수 있는 환경은 혐기적으로 농화된 미생물원을 첨가함으로써 조성되는 것인 방법.

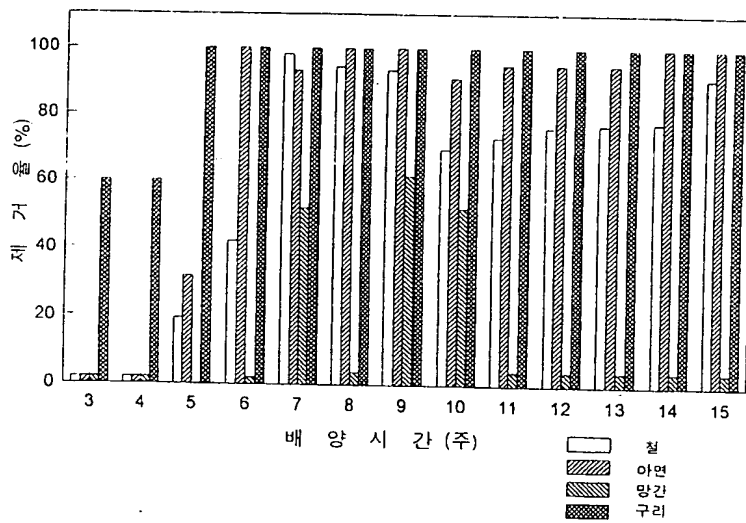
도면

도면1

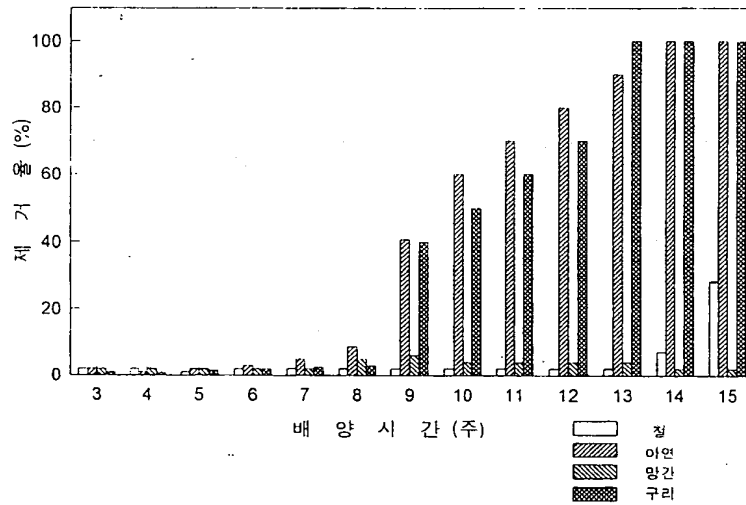


도면2

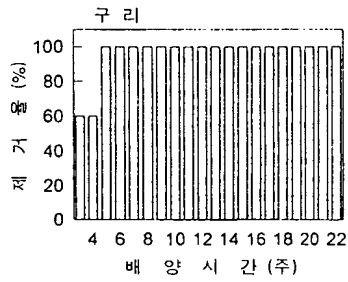
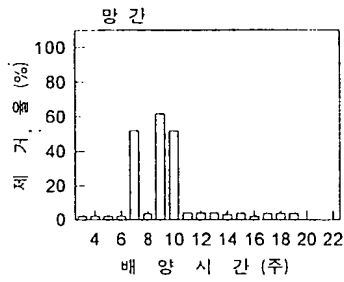
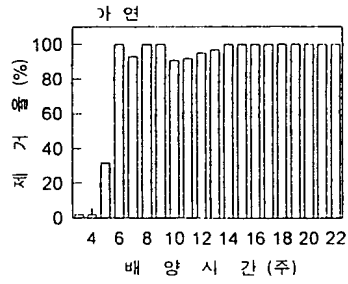
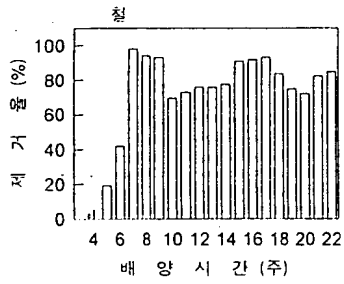




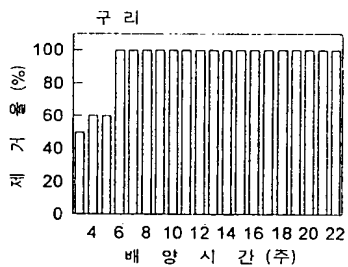
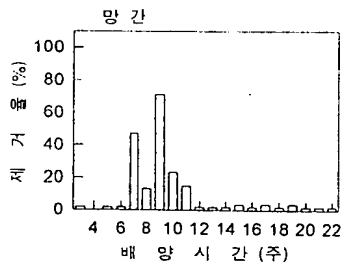
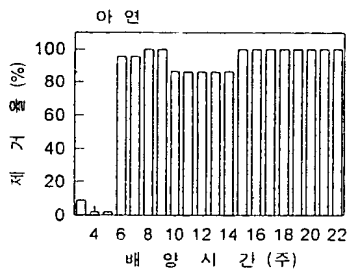
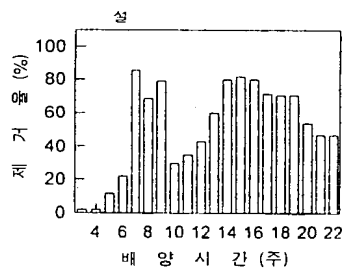
도면3



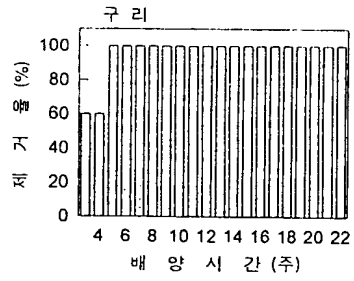
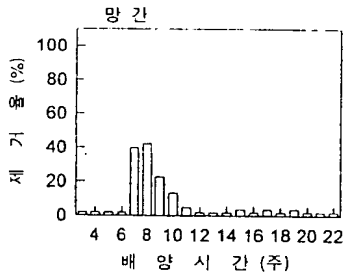
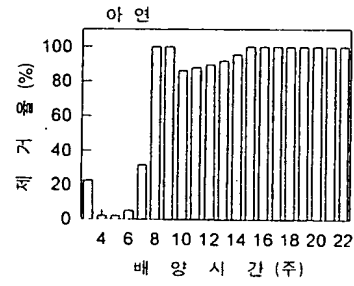
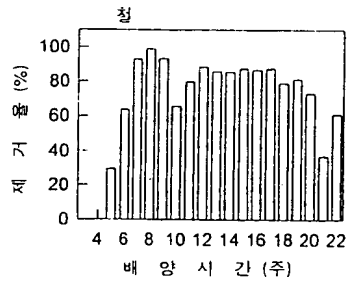
도면4



도면5



도면6



도면 7

